

Особенности газохроматографического анализа алифатических дикарбоновых кислот

И.Г. Зенкевич*, Л.Н. Фахретдинова

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
198504, Российская Федерация, г. С-Петербург, Университетский пр., 26

*Адрес для переписки: Зенкевич Игорь Георгиевич, E-mail: izenkevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 26 декабря 2014 г., после исправлений – 6 февраля 2015 г.

Изучение литературных данных свидетельствует, что результаты прямого газохроматографического анализа таких труднолетучих полярных соединений как алифатические дикарбоновые кислоты отличаются заметной невоспроизводимостью. Значительная часть опубликованных индексов удерживания этих соединений характеризуется существенным разбросом и представляется ошибочной. Подобная же невоспроизводимость присуща значениям и других их физико-химических свойств (температура плавления, растворимость в воде и т.д.). Выполнена экспериментальная проверка возможностей газохроматографического и хромато-масс-спектрометрического анализа простейших дикарбоновых кислот на стандартных неполярных полидиметилсилоксановых неподвижных фазах (BPX-1, RTX-5). Установлено, что некоторые соединения этого ряда (например, глутаровая кислота) определяются без разложения, для других характерно взаимодействие с растворителем (щавелевая), а в некоторых случаях единственными регистрируемыми компонентами являются продукты термической деструкции (лимонная). Так, при анализе раствора щавелевой кислоты в изопропиловом спирте зафиксировано образование двух сложных эфиров – моноизопропил- и диизопропилоксалатов.

Ключевые слова: Алифатические дикарбоновые кислоты, газохроматографический анализ, невоспроизводимость, термическое разложение

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 1, pp. 52-58.

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.001

Features of the gas chromatographic analysis of aliphatic dicarboxylic acids

Igor G. Zenkevich*, Lilia N. Fakhretdinova

St. Petersburg State University, Institute of chemistry, Universitetskii prosp., 26, St. Petersburg,
198504, Russian Federation

*Corresponding author: Igor G. Zenkevich, E-mail: izenkevich@yandex.ru

Submitted 26 December 2014, received in revised form 6 February 2015

The literature data indicates that the results of gas chromatographic analysis of such low-volatile polar compounds as aliphatic dicarboxylic acids are characterized by high irreproducibility. Most of the previously published GC retention indices seem to be very spread out and appear to be erroneous. Similar irreproducibility is typical for some other physicochemical properties of these acids, namely melting temperatures, water solubility, etc. The experimental testing of the possibilities of gas chromatographic and/or GC-MS analysis of simplest dicarboxylic acids using standard non-polar polydimethylsiloxane stationary phases (BPX-1, RTX-5) has been fulfilled. It indicates that some compounds of this series (e.g., glutaric acid) are determined without decomposition, for others the interaction with solvent is typical (oxalic acid), and in some cases the single compounds observed are the products of thermal destruction (citric acid). Namely, the analysis of the solution of oxalic acid in isopropyl alcohol permits us to detect two esters – monoisopropyl and diisopropyl oxalates.

Keywords: Aliphatic dicarboxylic acids, gas chromatographic analysis, irreproducibility, thermal decomposition.

Введение

В соответствии с известными характеристиками возможностей газохроматографического анализа он может быть проведен для соединений с нормальными температурами кипения (при атмосферном давлении) до 400-500 °С или, иначе, для тех, которые могут быть перегнаны без разложения при давлениях до 0.01-0.001 мм рт. ст. Для соединений некоторых классов такая классификация оказывается неопределенной или неоднозначной; к ним относятся, например, простейшие алифатические дикарбоновые кислоты $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$, содержащие два активных атома водорода в составе карбоксильных групп. Соединения этого класса, по крайней мере до брассиловой кислоты (C_{12}), могут быть перегнаны без разложения при давлениях 10-15 мм рт. ст., а три простейших – даже при атмосферном давлении: щавелевая (C_2 , $T_{кип} = 189.5 \pm 1.5$ °С, среднее значение), яблочная (C_4 , 235 °С) и глутаровая (C_5 , 302 °С) [1, 2]. Малоновая (пропандиовая) кислота (C_3), как и любые β-дикарбоновые кислоты, нестабильна и декарбоксилируется при 140 °С. Следовательно, можно полагать, что для отдельных дикарбоновых кислот, по крайней мере, в некоторых условиях, возможен прямой газохроматографический анализ без их перевода в более летучие производные [3].

Подтверждением того, что указанные значения $T_{кип}$ принадлежат самим кислотам, а не продуктам их разложения, может служить их соответствие линейному рекуррентному соотношению [4, 5], характеризующему гомологи различных рядов:

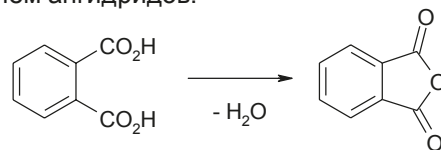
$$T_{кип}(n+1) = aT_{кип}(n) + b, \quad (1)$$

где n – число атомов углерода в молекуле гомолога, коэффициенты линейной регрессии a и b вычисляются методом наименьших квадратов. Применение этого соотношения для дикарбоновых кислот предполагает численную оценку гипотетического значения $T_{кип}$ малоновой кислоты (204 °С), с учетом которого коэффициенты уравнения (1) равны: $a = 2.16 \pm 0.00$, $b = -204.5 \pm 1.2$, $r = 1$, $S_0 = 0.2$.

Особый интерес к газохроматографическим свойствам дикарбоновых кислот обусловлен тем, что в литературе регулярно появляются сообщения об обнаружении соединений этого класса в различных образцах. Единичный характер таких сообщений оставляет некоторые сомнения в их достоверности [6], но, с другой стороны, пренебречь такой информацией также нельзя. Так, щавелевая кислота обнаружена в составе летучих компонентов вин [7], причем ее индекс удерживания (ИУ) на полидиметилсилоксановой фазе, содержащей 5 % фенильных групп (по классификации [8] – semi-standard phases) равен 748, что для соединения с $T_{кип} \sim 190$ °С представляется маловероятным. (R,R)-Винной кислоте $HO_2C-CH(OH)-CH(OH)-CO_2H$ (четыре активных атома водорода) приписан ин-

декс удерживания 1249 [9], что, скорее всего, соответствует продукту ее термической деструкции. Простейшая монокарбоновая кислота, содержащая второй активный атом водорода в составе гидроксильной группы – гликолевая кислота $HOCH_2CO_2H$ – не охарактеризована ИУ, тогда как ее гомолог $CH_3CH(OH)CO_2H$ – молочная кислота с ИУ 838 (слишком малая величина) – была обнаружена в составе эфирного масла [10]. Меркаптоуксусной кислоте $HSCH_2CO_2H$ в работе [11] приписано значение ИУ 1642 (слишком велико).

Несколько известных значений ИУ для фталевой (1,2-бензолдикарбоновой) кислоты можно сравнить между собой, что позволяет выявить в них существенные несоответствия. Так, по данным работы [12] ИУ этой кислоты равен 1643, что по отношению к монокарбоновой бензойной кислоте ($\Delta RI = 442$) приблизительно соответствует инкременту карбоксильной группы $\Delta RI = (1201 \pm 24, C_6H_5CO_2H) - (656 \pm 8, C_6H_6) = 545$. В то же время, если пересчитать в индекс Ковача значение индекса Ли (225.33) фталевой кислоты, приведенное в работе [13], то получаем величину 1311, что совпадает со значениями ИУ фталевого ангидрида (1313, 1319) на аналогичной фазе, определенными в работе [14]. Таким образом, как один из способов превращений дикарбоновых кислот в ходе газохроматографического анализа возможна их дегидратация с образованием ангидридов:



Значение ИУ фталевой кислоты на полярной полиэтиленгликолевой фазе Innowax FSC (2563) [15], неприемлемо, так как среднее значение ИУ бензойной кислоты на аналогичных фазах равно 2407 ± 23 [8]. При этом газохроматографический анализ такой кислоты, содержащей второй активный атом водорода в составе гидроксильной группы, как салициловая, не вызывает проблем; значения ее ИУ по данным работ [9, 16-21] хорошо воспроизводимы и их среднее значение равно 1295 ± 21 . Что же касается других изомеров гидроксibenзойных кислот, то, например, сигнал 4-гидроксibenзойной кислоты регистрировали на хроматограммах [22], но ее ИУ определить не удалось.

Наибольший перечень определяемых в одном анализе соединений этого класса упомянут в монографии [23]. На насадочной колонке с 10 % полярной полиэтиленгликолевой неподвижной фазы SP-1000 с 1 % H_3PO_4 на Хромосорбе W AW при 155 °С удалось разделить следующие кислоты: пировиноградную (CH_3COCO_2H), молочную, щавелевоуксусную [$HO_2C-CH=C(OH)-CO_2H$]*, щавелевую, метилмалоновую [$CH_3CH(CO_2H)_2$]*, малоновую*, фумаровую [(E)- $HO_2C-CH=CH-CO_2H$] и яблочную [$HO_2C(CH_2)_2CO_2H$]. Однако эти результаты представляются сомнительными, так как три

из перечисленных кислот (обозначены символом *) относятся к β -кетокислотам и, следовательно, термически нестабильны. Тем более сомнительна идентификация малоновой кислоты среди летучих компонентов пищевых продуктов с ИУ 1774 на стандартной полярной фазе [24].

Таким образом, разброс хроматографических ИУ дикарбоновых кислот не позволяет сделать определенных заключений о закономерностях их хроматографического удерживания. Настоящая работа посвящена характеристике особенностей газохроматографического поведения простейших соединений этого класса.

Экспериментальная часть

Насыщенные растворы дикарбоновых кислот в изопропиловом спирте (ХЧ, ~5 мл) для газохроматографического анализа готовили при комнатной температуре с добавлением 200 мкл смеси реперных *n*-алканов C_6-C_{17} . Перед хромато-масс-спектрометрическим анализом 0.1 мл раствора каждой кислоты разбавляли 2-пропанолом в 100-500 раз.

Хроматографический анализ растворов щавелевой кислоты проводили на хроматографе Кристалл 5000.2 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с использованием колонки ВРХ-1 длиной 10 м, внутренним диаметром 0.53 мм, толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм. Режим анализа: изотерма 100 °С, газ-носитель азот, объемная скорость 5.1 мл/мин, сброс 6.4 : 1, температура испарителя 160-200 °С, объем дозируемых проб 0.5 мкл. После 10-15 анализов колонку и испаритель хроматографа прогревали при температуре 240 °С для предотвращения их загрязнения труднолетучими компонентами.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на хромато-масс-спектрометре Shimadzu QP 2010 SE, ионизация электронным ударом, температуры интерфейса и источника ионов 200 °С. Колонка RTX-5 MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Режим анализа: программирование температуры от 50 до 200 °С (для щавелевой кислоты от 70 до 200 °С) со скоростью 5 град/мин, газ-носитель гелий, объемная скорость 1.83 мл/мин, сброс 1 : 11.7, температура испарителя 200-250 °С, объем дозируемых проб 0.5 мкл.

Для вычисления линейно-логарифмических индексов удерживания использовали программу QBasic.

Результаты и их обсуждение

Характерной особенностью таких труднолетучих полярных соединений как дикарбоновые кислоты следует считать невоспроизводимость их важнейших физико-химических свойств. Значения основных характеристик безводной щавелевой кислоты и ее дигидрата по данным разных источников, в том числе [1, 2, 25], сопоставлены в табл. 1. Наибольший разброс данных наблюдается для значений таких свойств как температуры плавления ($T_{\text{пл}}$), кипения ($T_{\text{кип}}$), сублимации ($T_{\text{субл}}$) и разложения ($T_{\text{разл}}$). В результате сопоставления всех доступных справочных данных можно установить, что для безводной кислоты $T_{\text{пл}} = T_{\text{кип}} = T_{\text{субл}}$, тогда как дигидрат характеризуется иным значением $T_{\text{пл}}$ (плавление в кристаллизационной воде), так что $T_{\text{пл}} \leq T_{\text{субл}}$. Значения $T_{\text{субл}}$ часто путают с $T_{\text{разл}}$, что неверно, так как щавелевая кислота стабильна до $T_{\text{кип}} = T_{\text{субл}}$. Заметные вариации присущи также значени-

Таблица 1

Характеристика воспроизводимости значений основных физико-химических свойств щавелевой кислоты (жирным шрифтом указаны усредненные величины или принятые интервалы вариаций)

Характеристика	Безводная кислота	Дигидрат
Формула	HOOC-COOH	(COOH) ₂ ·xH ₂ O
Молекулярная масса, Да	90	126
CAS №	144-62-7	6153-56-6
$T_{\text{пл}}$, °С	Две кристаллические модификации; 104* (субл.); 189-191; 187; 189.5; 125* (субл.); 189.5 ± 1.5	102-103; 101.5; 104-106; 101-102; 101.5; 101; 104; 99-101; 102; 102 ± 2
$T_{\text{кип}}$ или $T_{\text{субл}}$, °С	189-191; нет (субл.); 189.5 ± 1.5	149-160 (субл.); 108-109 (субл.); 157 (субл.); 150 (субл.); 102 (субл.); 102-160**
d_4^{20}	1.90; 1.36; 1.9	1.65; 1.6-1.7; 1.653 1.65
logP	-1.74	-
S(H ₂ O)	8.6; 9.0-12.6; 10.0; 6.6; 9.5; 6.6-10.0	14.3; 13.5; 13.8; 13.5-14.8
pK _a	1.4 ± 0.1; 1.2; 1.26; 1.25; 1.26 ± 0.01 2) 4.3; 4.2 ± 0.2; 4.14; 4.2 ± 0.1	

Примечания: * – значения учтены в других графах таблицы; ** – температуры возгонки дигидрата иногда указывают как температуры его разложения; субл. – сублимация.

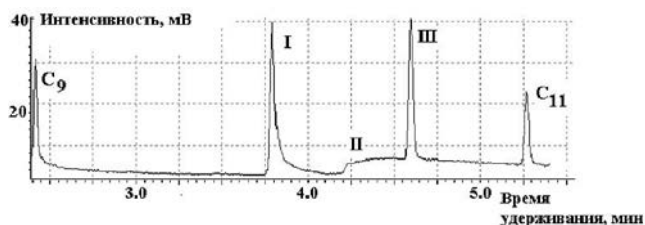


Рис. 1. Фрагмент хроматограммы раствора щавелевой кислоты в изопропиловом спирте по суммарному ионному току; C_9 и C_{11} – реперные n -алканы, I – моноизопропиловый эфир щавелевой кислоты, III – диизопропиловый эфир щавелевой кислоты, II – размытый сигнал самой кислоты

ям таких свойств этой кислоты как относительная плотность (d_4^{20}), константы кислотности (pK_a) и растворимость в воде [$S(H_2O)$].

Газохроматографический и хромато-масс-спектрометрический анализ раствора щавелевой кислоты в изопропиловом спирте позволяет выявить присутствие на хроматограммах пиков двух компонентов с $(m/z)^{100} = 43$ и индексами удерживания 1019 ± 7 и 1068 ± 4 . Не выявлен сигнал с ИУ 748, приписанный щавелевой кислоте в работе [7]. Кроме того, при повышении температуры испарителя регистрируются широкие размытые сигналы, положение переднего фронта которых соответствует значениям ИУ 1037 – 1115 и плохо воспроизводится. Фрагмент хроматограммы растворов щавелевой кислоты приведен на рис. 1, а масс-спектры обнаруженных компонентов – в табл. 2. Несмотря на отсутствие сигналов молекулярных ионов, в них регистрируются слабые пики ионов $[M + H]^+$ с $m/z = 133$ (0.3 %) и 175 (0.05 %), что типично

Таблица 2

Газохроматографические индексы удерживания и масс-спектры соединений, обнаруживаемых при дозировании в хроматограф растворов некоторых дикарбоновых кислот $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$

Кислота (молярная масса, M , число карбоксильных групп, m)	RI $\pm s_{RI}$ (N)	Масс-спектр: $m/z \geq 35$ ($I_{отн} \geq 2$ %) [Q]*	Интерпретация, комментарии
Щавелевая ($M = 90$, $m = 2$)	1019 \pm 7 (6)	133(0.3) [M+H], 59(4), 46(2), 45(65) [CO ₂ H], 44(9), 43(100) [C ₃ H ₇], 42(6), 41(34), 40(2), 39(8)	НОСО-СООСН(CH ₃) ₂
	1068 \pm 4 (8)	175(0.02) [M+H], 89(2), 59(4), 45(24), 44(5), 43(100) [C ₃ H ₇], 42(6), 41(23), 39(4)	[COOSCH(CH ₃) ₂] ₂
	1037-1115 (6)**	90(0.5)M, 56(2), 47(2), 46(54), 45(100), 44(41), 43(10), 41(4), 40(2), 43(10), 41(4), 40(2), 39(2)	(CO ₂ H) ₂
Малоновая ($M = 104$, $m = 2$, термически нестабильна)	866 (1)	187(1.5) [M-H], 174(5), 173(46) [M – CH ₃], 172(8), 157(2), 145(5), 132(3), 131(52) [M – CH ₃ – C ₃ H ₆], 130(9), 129(21), 128(10), 117(2), 116(2), 115(12), 111(2), 103(13), 102(2), 98(2), 91(2), 89(14) [M – CH ₃ – 2C ₃ H ₆], 88(5), 87(100), 86(32), 73(7), 72(6), 71(5), 69(7), 59(16), 58(3), 52(3), 50(3), 46(5), 45(65), 44(16), 43(49), 42(12), 41(14). [Q = 78]	B[O(CH(CH ₃) ₂) ₃] Продукт взаимодействия борной кислоты с 2-пропанолом
Янтарная ($M = 118$, $m = 2$)	866 (1)	См. выше	B[O(CH(CH ₃) ₂) ₃]
Глутаровая ($M = 132$, $m = 2$)	866 (1)	См. выше	B[O(CH(CH ₃) ₂) ₃]
	1286 \pm 1 (1)	133(3) [M+H], 114(23) [M – H ₂ O], 88(4), 87(9), 86(100) [M – H ₂ O – CO], 85(3), 77(3), 73(13), 72(2), 69(4), 60(46) [C ₂ H ₄ O ₂]*, 59(2), 58(36), 57(8), 55(78), 54(2), 53(3), 52(2), 45(75) [CO ₂ H], 44(9), 43(27), 42(85), 41(37), 40(5), 39(24). [Q = 94]	(CH ₂) ₃ (CO ₂ H) ₂
Лимонная ($M = 192$, $m = 3$)	948 \pm 3 (3)	112(3) M, 69(3), 68(78) [M – CO ₂], 67(3), 66(2), 53(10), 49(2), 45(4), 44(4), 41(4), 40(70) [C ₃ H ₄], 39(100) [C ₃ H ₃], 38(24), 37(15). [Q = 96]	3-Метил-2,5-дигидро-2,5-фурандион (цитраконовый ангидрид)
	1038 \pm 3 (3)	112(-) M, 69(4), 68(72) [M – CO ₂], 53(4), 45(2), 44(11), 42(10), 41(3), 40(100) [C ₃ H ₄], 39(71) [C ₃ H ₃], 38(23), 37(16). [Q = 95]	3-Метилентетрагидро-2,5-фурандион (итаконный ангидрид)

Примечания: * – в квадратных скобках после масс-спектра указано значение его индекса подобия (Q) масс-спектру базы данных [8]. Значения Q не указаны для масс-спектров, отсутствующих в базе данных. ** – значения ИУ соответствуют переднему фронту размытой хроматографической зоны щавелевой кислоты. Точное определение ИУ невозможно. *** – ион образуется в результате перегруппировки Мак-Лафферти, что однозначно доказывает структуру кислоты.

но для сложных эфиров. Это позволяет приписать этим компонентам структуры моно- (ранее не был охарактеризован) и диизопропилового эфиров щавелевой кислоты, соответственно. Дополнительным подтверждением моноизопропилового эфира (содержит карбоксильную группу $-COOH$ с активным атомом водорода) может служить асимметрия его хроматографического пика (I на рис. 1), явно большая, чем для пика диэфира (III). Образование эфиров, скорее всего, происходит в момент дозирования проб в нагретый испаритель газового хроматографа. Саму кислоту ($C_2H_2O_4$) не удается зарегистрировать в результате газохроматографического анализа с ПИД из-за высокой степени окисления атомов углерода в молекуле, так же как муравьиную (CH_2O_2) и другие аналогичные соединения. Размытые сигналы с невоспроизводимым положением переднего фронта (ИУ 1037-1115), принадлежащие щавелевой кислоте, обнаруживаются только в результате хромато-масс-спектрометрического анализа, как по суммарному ионному току, так и в результате SIM-детектирования по $m/z = 46$, соответствующему иону $[M - CO_2]^+$. На хроматограммах, записанных с использованием ПИД, такие размытые сигналы отсутствуют. Таким образом, значение ИУ щавелевой кислоты (748 [7]) следует признать ошибочным. Наиболее вероятной причиной ошибки идентификации (см. обсуждение в работе [6]), по-видимому, оказалось сходство масс-спектров неизвестного компонента смеси и щавелевой кислоты.

При хроматографическом анализе в тех же условиях растворов малоновой и янтарной кислот в изопропиловом спирте сигналов никаких продуктов превращения этих кислот не обнаружено. Из этого факта, однако, не следует однозначный вывод о невозможности их газохроматографического анализа, так как варьирование конструкции и температурного режима испарителя, а также параметров хроматографических колонок, по-видимому, в отдельных случаях может обеспечить появление сигналов таких компонентов. Для глутаровой кислоты $HOOC(CH_2)_3COOH$ на хроматограмме регистрируется пик с ИУ 1286 ± 1 , масс-спектр которого достаточно уникален (приведен в табл. 2) и однозначно доказывает структуру этого соединения. Оценка ИУ гомологов глутаровой кислоты ненадежна из-за сложностей характеристики вкладов внутримолекулярных водородных связей. Однако можно полагать, что значения ИУ, по крайней мере, янтарной и адипиновой кислот должны быть близки к 1186 и 1386.

Для сравнения с дикарбоновыми кислотами был проведен газохроматографический анализ термически нестабильной 2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновой (лимонной) кислоты. По существующим представлениям [26] (рис. 2) при температуре плавления ($153^\circ C$) в результате дегидратации лимонная кислота (I) образует аконитовую кислоту (II), декарбоксилирование ангидрида которой (III)

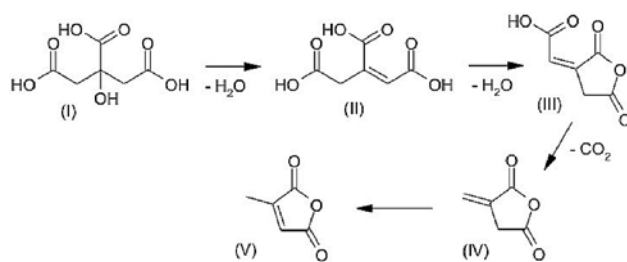


Рис. 2. Схема термического разложения лимонной кислоты (по данным [26])

приводит к образованию изомерных ангидридов цитраконовой (IV) и итаконовой (V) кислот. Именно эти два соединения и были обнаружены в качестве продуктов термической деструкции лимонной кислоты в ходе газохроматографического анализа. Их масс-спектры приведены в табл. 2 и соответствуют справочным данным [8].

ИУ цитраконового ангидрида IV (948 ± 3) соответствует известным литературным данным (941, 949) [27, 28]. ИУ итаконового ангидрида V (1038 ± 3) хуже совпадает с единственным справочным значением 967 [8], которое, следовательно, должно быть пересмотрено.

Помимо продуктов превращения карбоновых кислот на хроматограммах могут быть обнаружены сигналы примесей «посторонних» компонентов. Так, в образцах всех кислот $C_3 - C_5$ выявлено присутствие следов компонента с ИУ 866 (масс-спектр приведен в табл. 2), идентифицированного как триизопропиловый эфир борной кислоты $B[OCH(CH_2)_3]_3$. Причиной его появления могло быть загрязнение испарителя хромато-масс-спектрометра соответствующей кислотой в ходе предшествующих анализов, и ее последующее взаимодействие с растворителем дозируемых нами проб.

Таким образом, по крайней мере для некоторых алифатических дикарбоновых кислот их газохроматографический анализ следует считать возможным. В условиях, использованных в настоящей работе (WCOT колонка со стандартной неполярной неподвижной фазой BPX-1, программирование температуры с относительно небольшой скоростью) такая возможность была подтверждена для пентандиовой (глутаровой) кислоты. Если выбранный растворитель содержит гидроксильные группы, то при дозировании проб в нагретый испаритель хроматографа возможно взаимодействие кислот с таким растворителем, что наблюдается в случае щавелевой кислоты (зарегистрировано образование моно- и диизопропилоксалатов). И, наконец, для наиболее лабильных соединений возможно образование продуктов термического разложения, что продемонстрировано на примере трикарбоновой лимонной кислоты. С учетом полученных данных можно сделать вывод о необходимости пересмотра значительной части газохроматографических индексов удерживания, определенных для соеди-

нений этого и некоторых родственных (например, гидроксикарбоновые кислоты) классов веществ.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра по направлению «Химия» при Институте химии Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы выражают благодарность сотрудникам центра за содействие.

Acknowledgements

This work was carried out using "Chemistry" equipment resource center at the Chemistry Institute of The St. Petersburg State University. The authors express their gratitude to the staff of the center for their assistance.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свойства органических соединений. Справочник: под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 519 с.
2. [Электронный ресурс]: <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/%20ACID.htm> (дата обращения: 25.12.2014 г.)¹
3. Zenkevich I.G. Derivatization of Analytes in Chromatography: General Aspects. Encyclopedia of Chromatography. 3rd Edn. New York: Taylor & Francis, 2010. 2850 p. V. 1. P. 562-566.
4. Зенкевич И.Г. Общие закономерности изменения физико-химических свойств органических соединений в гомологических рядах // Журн. органич. химии. 2006. Т. 42, № 1. С. 9-20.
5. Zenkevich I.G. Application of recurrent relations in chemistry // J. Chemometr. 2010. V. 24. P. 158-167.
6. Zenkevich I.G. Prevention of a dangerous tendency in the presentation of the results of GC-MS identification // Anal. Bioanal. Chem. 2013. V. 405. P. 3075-3083.
7. Setkova L., Risticvic S., Pawliszyn J. Rapid headspace solid-phase microextraction – gas chromatographic – time-of-flight mass spectrometric method for qualitative profiling of ice wine volatile fraction II: Classification of Canadian and Czech ice wine using statistical evaluation of the data // J. Chromatogr. A. 2007. V. 1147. P. 224-240.
8. The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST08); NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2011. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. [Электронный ресурс]: <http://webbook.nist.gov> (дата обращения: 25. 12. 2014).
9. Ardrey R.E., Moffat A.C. Gas-liquid chromatographic retention indices of 1318 substances of toxicological interest on SE-30 or OV-1 stationary phase // J. Chromatogr. 1981. V. 220, № 3. P. 195-252.
10. Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of leaf essential oil and extracts of *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu / V.K. Bajpai [et.al.] // Food Chem. Toxicol. 2009. V. 47. № 8. P. 1876-1883.
11. Ganjali A., Harati M.P. Antimicrobial effect of essential oil of *Artemisia kermanensis* on water by HPC method // Abstr. Int. Conf. on Agriculture, Chemical and Environmental Sci. (ICACES 2012), Dubai, 2012. P. 66-68.
12. Chemical constituents of *Tamarindus indica* L. leaves / J.C. Escalona-Arranz [et.al.] // Rev. Cubana Chem. 2010. V. 22, № 3. P. 65-71.
13. Human cell mutagenes in respirable airborne particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of mutagenes and other organic compounds / D.U. Pedersen [et. al.] // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39, № 24. P. 9547-9560.
14. Kotowska U., Zalikowski M., Isidorov V.A. HS-SPME/GC-MS analysis of volatile and semi-volatile organic compounds emitted from municipal sewage sludge // Environ. Monit. Assess. 2012. V. 184, № 5. P. 2893-2907.
15. Phytochemical characterization of an endemic plant foodstuff in Turkey: *Centaurea urvillei* subsp. *stepposa* and its antioxidant properties / S. Uysal [et.al.] // Int. Res. J. Pharmac. 2014. V. 5, № 8. P. 646-652.
16. Berninger H., Moller M.R. Retentionsindices zur gas-chromatographischen identifizierung von Arzneimitteln // Arch. Toxicol. 1977. V. 37. P. 295-305.
17. Perrigo B.J., Peel H.W. The use of retention indices and temperature-programmed gas chromatography in analytical toxicology // J. Chromatogr. Sci. 1981. V. 19. P. 219-226.
18. Japp M., Gill R., Osselton M.D. Comparison of drug retention indices determined on packed, wide bore capillary and narrow bore capillary columns // J. Forensic Sci. 1987. V. 32, № 6. P. 1574-1586.
19. Sharp M.E. A rapid screening procedure for acidic and neutral drugs in blood by high resolution gas chromatography // J. Anal. Toxicol. 1987. V. 11. P. 8-11.
20. Prediction of retention indices. I. Structure-retention index relationship on apolar columns / C.T. Peng [et. al.] // J. Chromatogr. A. 1986. V. 436. P. 137-172.
21. Газохроматографическое определение продуктов синтеза хлорзамещенных салициловых кислот / Л.Г. Шакиров [и др.] // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 1. С. 143-146.
22. Phytochemistry and preliminary assessment of the antibacterial activity of chloroform extract of *Amburana cearensis* (Allemão) A.C. Sm. against *Klebsiella pneumoniae* Carbapenemase-producing strains / M.B. Sa [et. al.] // Evidence-based Complementary and Alternative Medicine. V. 2014. Article ID 786586. 7 p.
23. Barry E.F., Grob R.L. Columns for Gas Chromatography: Performance and Selection. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc., 2007. 298 p.
24. Evaluation of freeze-dried kefir coculture as starter in feta-type cheese production / Y. Kourkoutas [et. al.] // Appl. Environ. Microbiol. 2006. V. 72, № 9. P. 6124-6135.
25. Фрейдлин Г.Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. М.: Химия, 1978. 263 с.
26. Barbooti M.M., Al-Sammerrai D.A. Thermal decomposition of citric acid // Thermochimica Acta. 1986. V. 98. P. 119-126.
27. Harrison B.M., Priest F.G. Composition of peats used in the preparation of malt for Scotch whisky production – influence of geographical source and extraction depth // J. Agric. Food Chem. 2009. V. 57, № 6. P. 2385-2391.
28. Study of Redhaven peach and its white-fleshed mutant suggests a key role of CCD4 carotenoid dioxygenase in carotenoid and norisoprenoid volatile metabolism / F. Brandt [et. al.] // BMC Plant Biol. 2011. V. 11, № 24. P. 1-14.

1 Для поиска по данной ссылке вместо символа * заглавными буквами следует вставить название кислоты, например: OXALIC, PIMELIC, SEBACIC, THAPSIC, и т.д.

REFERENCES

1. *Svoistva organicheskikh soedinenii. Spravochnik* [Properties of organic compounds. Reference book] A.A. Potekhin (Ed.) Leningrad, Khimiia, 1984, 519 p. (in Russian).
2. http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/*%20ACID.htm (accessed 15 December 2014)².
3. Zenkevich I.G. [Derivatization of Analytes in Chromatography: General Aspects]. *Encyclopedia of Chromatography*. 3rd Edn., New York, Taylor & Francis, 2010, 2850 p., V. 1, pp. 562-566.
4. Zenkevich I.G. [General relations holding in variations of physical properties of organic compounds within homologous series]. *Zhurnal organicheskoi khimii* [Rus. J. Org. Chem.], 2006, vol. 42, no. 1, pp. 9-20. doi: 10.1134/S1070428006010015.
5. Zenkevich I.G. [Application of recurrent relations in chemistry]. *J. Chromometr.*, 2010, vol. 24, pp. 158-167. doi: 10.1002/cem.1297.
6. Zenkevich I.G. [Prevention of a dangerous tendency in the presentation of the results of GC-MS identification]. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, vol. 405, pp. 3075-3083. doi: 10.1007/s00216-013-6751-2.
7. Setkova L., Risticvic S., Pawliszyn J. [Rapid head-space solid-phase microextraction – gas chromatographic – time-of-flight mass spectrometric method for qualitative profiling of ice wine volatile fraction II: Classification of Canadian and Czech ice wine using statistical evaluation of the data]. *J. Chromatogr. A.*, 2007, vol. 1147, pp. 224-240. doi: 10.1016/j.chroma.2007.02.052.
8. The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST08); NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2011. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. <http://webbook.nist.gov> (accessed 15 December 2014).
9. Ardrey R.E., Moffat A.C. [Gas-liquid chromatographic retention indices of 1318 substances of toxicological interest on SE-30 or OV-1 stationary phase]. *J. Chromatogr.*, 1981, vol. 220, no. 3, pp. 195-252.
10. Bajpai V.K., Al-Reza S.M., Choi U.L., Lee J.H., Kang S.C. [Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of leaf essential oil and extracts of *Metasequoia glyptostroboides* Miki ex Hu]. *Food Chem. Toxicol.*, 2009, vol. 47, no. 8, pp. 1876-1883. doi: 10.1016/j.fct.2009.04.043.
11. Ganjali A., Harati M.P. [Antimicrobial effect of essential oil of *Artemisia kermanensis* on water by HPC method]. *Abstr. Int. Conf. on Agriculture, Chemical and Environmental Sci.* (ICACES 2012), Dubai, 2012, pp. 66-68.
12. Escalona-Arranz J.C., Perez-Roses R., Jimenez I.L., Rodriguez-Amado J., Argota-Coello H., Canizares-Lay J., Morris-Quevedo H.J., Sierra-Gonzales G. [Chemical constituents of *Tamarindus indica* L. leaves]. *Rev. Cubana Chem.*, 2010, vol. 22, no. 3, pp. 65-71.
13. Pedersen D.U., Durant J.L., Taghizadeh K., Hemond H.F., Lafleur A.L., Cass G.R. [Human cell mutagenesis in respirable airborne particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of mutagenesis and other organic compounds]. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, no. 24, pp. 9547-9560. doi: 10.1021/es050886c.
14. Kotowska U., Zalikowski M., Isidorov V.A. [HS-SPME/GC-MS analysis of volatile and semi-volatile organic compounds emitted from municipal sewage sludge]. *Environ. Monit. Assess.*, 2012, vol. 184, no. 5, pp. 2893-2907. doi: 10.1007/s10661-011-2158-8.
15. Uysal S., Ceylan R., Zengin G., Aktumsek A., Zengin N., Guler G.O., Yidiztugay E., Karatas S. [Phytochemical characterization of an endemic plant foodstuff in Turkey: *Centaurea urvillei* subsp. *stepposa* and its antioxidant properties]. *Int. Res. J. Pharmacy*, 2014, vol. 5, no. 8, pp. 646-652. doi: 10.7897/2230-8407.0508132.
16. Berninger H., Moller M.R. [Retentionsindices zur gaschromatographischen identifizierung von Arzneimitteln]. *Arch. Toxicol.*, 1977, vol. 37, pp. 295-305.
17. Perrigo B.J., Peel H.W. [The use of retention indices and temperature-programmed gas chromatography in analytical toxicology]. *J. Chromatogr. Sci.*, 1981, vol. 19, pp. 219-226.
18. Japp M., Gill R., Osselton M.D. [Comparison of drug retention indices determined on packed, wide bore capillary and narrow bore capillary columns]. *J. Forensic Sci.*, 1987, vol. 32, no. 6, pp. 1574-1586.
19. Sharp M.E. [A rapid screening procedure for acidic and neutral drugs in blood by high resolution gas chromatography]. *J. Anal. Toxicol.*, 1987, vol. 11, pp. 8-11.
20. Peng C.T., Ding S.F., Hua R.L., Yang Z.C. [Prediction of retention indices. I. Structure-retention index relationship on apolar columns]. *J. Chromatogr. A*, 1986, vol. 436, pp. 137-172.
21. Shakirov L.G., Tsypysheva L.G., Suleimanova R.A., Najmushin A.I., Tsypyshev O.Yu. [Gas chromatographic determination of the products of the synthesis of chlorosubstituted salicylic acids]. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* [Rus. J. Anal. Chem.], 1988, vol. 43, no. 1, pp. 143-146 (in Russian).
22. Sa M.B., Rakph M.T., Nascimento D.C.O., Ramos C.S., Barbosa I.M.S., Sa F.B., Lina-Filho J.V. [Phytochemistry and preliminary assessment of the antibacterial activity of chloroform extract of *Amburana cearensis* (Allemão) A.C. Sm. against *Klebsiella pneumoniae* Carbapenemase-producing strains]. *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, 2014, Article ID 786586, 7 p. doi: 10.1155/2014/786586.
23. Barry E.F., Grob R.L. [Columns for Gas Chromatography: Performance and Selection], Hoboken, NJ, John Wiley & Sons Inc., 2007, 298 p.
24. Kourkoutas Y., Kandyli P., Panas P., Dooley J.S.G., Nigam P., Koutinas A.A. [Evaluation of freeze-dried kefir coculture as starter in feta-type cheese production]. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2006, vol. 72, no. 9, pp. 6124-6135. doi: 10.1128/AEM.03078-05.
25. Freidlin G.N. *Aliphaticeskije dikarbonovye kisloty* [Aliphatic dicarboxylic acids]. Moscow, 1978, 263 p. (in Russian).
26. Barbooti M.M., Al-Sammerrai D.A. [Thermal decomposition of citric acid]. *Thermochimica Acta*, 1986, vol. 98, pp. 119-126.
27. Harrison B.M., Priest F.G. [Composition of peats used in the preparation of malt for Scotch whisky production – influence of geographical source and extraction depth]. *J. Agric. Food Chem.*, 2009, vol. 57, no. 6, pp. 2385-2391. doi: 10.1021/jf803556c.
28. Brandi F., Bar E., Mourgues F., Horvath G., Turcsi E., Giuliano G., Liverani A., Tartarini S., Lewinsohn E., Rosati C. [Study of Redhaven peach and its white-fleshed mutant suggests a key role of CCD4 carotenoid dioxygenase in carotenoid and norisoprenoid volatile metabolism]. *BMC Plant Biol.*, 2011, vol. 11, no. 24, pp. 1-14. doi: 10.1186/1471-2229-11-24.

2 To provide the search using this web-page, the symbol * should be replaced by the name of the acid (in capital letters), e.g., OXALIC, PIMELIC, SEBACIC, THAPSIC, etc.